

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-092744

(43)Date of publication of application : 06.04.1999

(51)Int.Cl.

C09J179/08

C09J 7/00

(21)Application number : 09-252934

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 18.09.1997

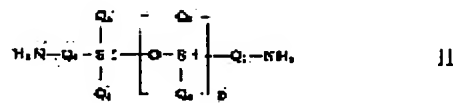
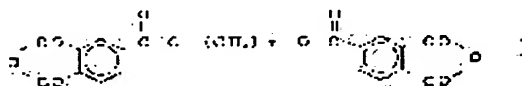
(72)Inventor : HASEGAWA YUJI  
TAKEDA SHINJI  
MASUKO TAKASHI  
KATO TOSHIHIKO  
ODAKAWA YASUHISA

## (54) ADHESIVE FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesive film having low stress, low-temperature adhesiveness and low hygroscopicity by using a polyimide resin obtained by reacting a tetracarboxylic acid dianhydride containing a specified tetracarboxylic acid dianhydride in a specified ratio with a diamine containing a siloxane-type diamine in a specified ratio.

SOLUTION: There is used a polyimide resin obtained by reacting a tetracarboxylic acid dianhydride containing at least 30 mol.% tetracarboxylic acid dianhydride of formula I (wherein n is 2-20) with a diamine containing at least 3 mol.% siloxane-type diamine of formula II (wherein Q1 and Q2 are each a 1-5C alkylene or phenylene; Q3, Q4, Q5 and Q6 are each a 1-5C alkyl, phenyl or phenoxy; and p is 1-50). It is also possible to form an adhesive film from a mixture comprising 100 pts.wt. this polyimide resin, 0-200 pts.wt. thermosetting resin and 0-8,000 pts.wt. filler. This adhesive film can be desirably used for the die bonding of copper lead frames.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3513829

[Date of registration]

23.01.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

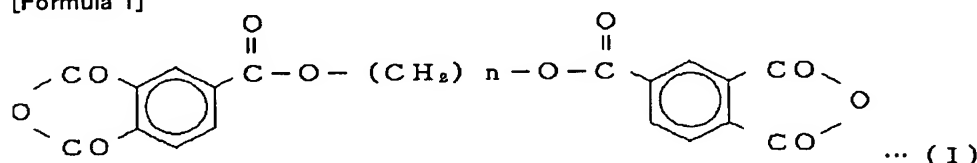
 CLAIMS
 

---

[Claim(s)]

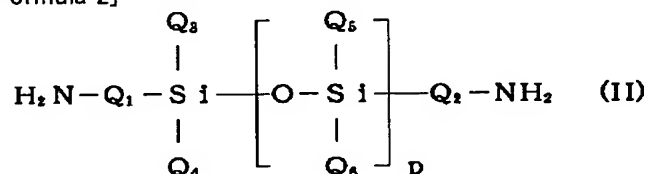
[Claim 1] Formula (I)

[Formula 1]



(The integer of  $n=2-20$  is shown among a formula.) The tetracarboxylic dianhydride and the formula (II) in which the tetracarboxylic dianhydride expressed contains more than 30 mol % of all tetracarboxylic dianhydride

[Formula 2]



(— Q1 and Q2 show the alkylene group of carbon numbers 1–5, or a phenylene group independently among a formula, respectively, Q3, Q4, Q5, and Q6 show the alkyl group, phenyl group, or phenoxy group of carbon numbers 1–5 independently, respectively, and p shows the integer of 1–50.) — adhesive film which comes to contain the polyimide resin with which the siloxane system diamine expressed makes the diamine containing more than 3 mol % of all diamines react, and is obtained.

[Claim 2] (A) the polyimide resin:100 weight section which the tetracarboxylic dianhydride in which the tetracarboxylic dianhydride of a formula (I) contains more than 30 mol % of all tetracarboxylic dianhydride, and the diamine in which the siloxane system diamine of a formula (II) contains more than 3 mol % of all diamines are made to react, and is obtained Adhesive film which receives and comes to contain the (B) thermosetting resin:0 – 200 weight section and the (C) filler:0 – 8000 weight section.

---

 [Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the adhesive film used as the cementing material of die bonding material, i.e., the charge, of supporter material, such as a semiconductor device and leadframes, such as IC and LSI, and an insulating support substrate.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, an Au-Si eutectic alloy, solder, or a silver paste is used for junction of IC, LSI, and a leadframe. Although thermal resistance and moisture resistance are high, an Au-Si eutectic alloy tends to break, when it applies to a large-sized chip, since the modulus of elasticity is large, and also has an expensive difficulty. Although solder is cheap, thermal resistance is inferior, and a modulus of elasticity is high like an Au-Si eutectic alloy, and still more difficult to apply to a large-sized chip. \*\*\*\*\* and a silver paste are cheap, moisture resistance is high and a modulus of elasticity is also the lowest in the three above-mentioned person, and since it also has thermal resistance applicable to a 350-degree C thermocompression bonding mold wire bonder, it is the mainstream of the charge of adhesion material of current Ha IC and LSI and a leadframe. However, when it is going to join a leadframe to IC or LSI with a silver paste while high integration of IC or LSI progresses in recent years and the chip is enlarged in connection with it, difficulty is followed on opening a silver paste all over a chip and applying.

[0003] micro electro nick Manufacture ring and — The adhesive film for die bond which filled up thermoplastics with the conductive filler was reported to testing (MICROELECTRONIC MANUFACTURING AND TESTING October, 1985). To near the melting point of thermoplastics, this raises temperature and carries out pressurization adhesion.

[0004] Moreover, this invention persons proposed previously the adhesive film using specific polyimide resin, and the adhesive film for die bond which contains a conductive filler or an inorganic filler in this (others [ JP,7-228697,A / JP,6-145639,A and ]).

[0005]

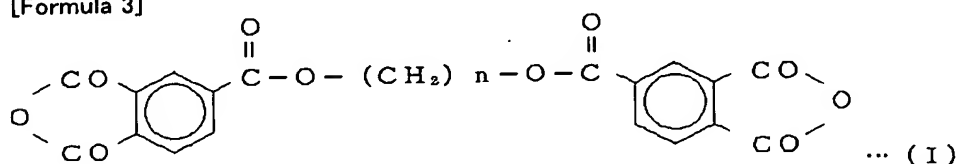
[Problem(s) to be Solved by the Invention] said micro electro nick Manufacture ring and — If thermoplastics with the low melting point is chosen and used for the adhesive film reported by testing, there will be few damages which can make adhesion temperature low and give it to chips, such as oxidization of a leadframe, and it will end, but since adhesive strength is low at the time of heat, heat treatments after die bond (for example, wire bond, a closure process, etc.) cannot be borne. If the thermoplastics with the high melting point which can be equal to heat treatment is used, adhesion temperature will become high and a leadframe will tend to receive damages, such as oxidization.

[0006] Since it can paste up at low temperature comparatively and the adhesive film which this invention persons proposed previously has adhesive strength at the time of good heat, it can be used suitable for 42 alloy leadframe as an object for die bond. However, the copper leadframe which is beginning to be used in recent years tends to receive oxidization, and in order to avoid the damage by oxidization there, an adhesive film which can be pasted up at temperature still lower than the above-mentioned adhesive film is desired. Moreover, since a thermally conductive low insulating support substrate has a large coefficient of thermal expansion and curvature and the absorptivity which becomes empty are also high at the time of heating junction, if an adhesive film absorbs the moisture, dependability will be spoiled at the time of the heat of a semiconductor package. Then, in addition to the low-temperature adhesive property, low hygroscopicity is also desired in this case. This invention aims at offering an adhesive film adhesive [ which can use suitable also for a copper leadframe and it is not only used for 42 alloy leadframe as an object for die bond, but can be used still more suitable also for an insulating support substrate / the low stress and low-temperature adhesive ], and low hygroscopic.

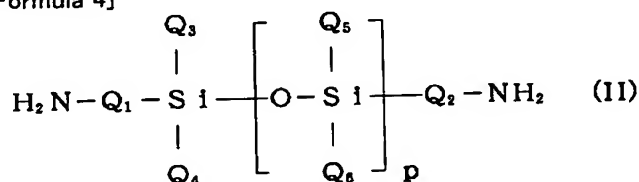
[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention is a formula (I).

[Formula 3]



(— the integer of  $n=2-20$  is shown among a formula.) — the tetracarboxylic dianhydride in which the tetracarboxylic dianhydride expressed contains more than 30 mol % of all tetracarboxylic dianhydride, and formula (II)  
[Formula 4]



(— Q1 and Q2 show the alkylene group of carbon numbers 1-5, or a phenylene group independently among a formula, respectively, Q3, Q4, Q5, and Q6 show the alkyl group, phenyl group, or phenoxy group of carbon numbers 1-5 independently, respectively, and p is the integer of 1-50.) — the adhesive film which comes to contain the polyimide resin with which the siloxane system diamine expressed makes the diamine containing more than 3 mol % of all diamines react, and is obtained — it comes out. In addition, as an alkylene group of the carbon numbers 1-5 of Q1 and Q2, there are methylene, ethylene, trimethylene, tetramethylene, pentamethylene, etc. and there are methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, etc., for example as an alkyl group of the carbon numbers 1-5 of Q3, Q4, Q5, and Q6. [0008] to the above-mentioned polyimide resin (A) 100 weight section, the above-mentioned adhesive film makes the (B) thermosetting resin:0 - 200 weight section and the (C) filler:0 - 8000 weight section contain further, and can also be used as an adhesive film.

[0009]

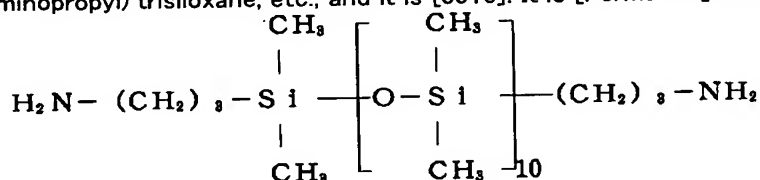
[Embodiment of the Invention] As tetracarboxylic dianhydride of a formula (I) which is one of the manufacture raw materials of the polyimide resin concerning the adhesive film of this invention When n is 2-5, 1, 2-(ethylene) screw (trimellitate 2 anhydride), When 1, 3-(trimethylene) screw (trimellitate 2 anhydride), 1, 4-(tetramethylene) screw (trimellitate 2 anhydride), 1, 5-(pentamethylene) screw (trimellitate 2 anhydride), and n are 6-20, 1, 6-(hexamethylene) screw (trimellitate 2 anhydride), 1, 7-(heptamethylene) screw (trimellitate 2 anhydride), 1, 8-(octamethylene) screw (trimellitate 2 anhydride), 1, 9-(nonamethylene) screw (trimellitate 2 anhydride), 1, 10-(deca methylene) screw (trimellitate 2 anhydride), 1, 12-(dodeca methylene) screw (trimellitate 2 anhydride), There are 1, 16-(hexadecamethylene) bis-trimellitate 2 anhydride, 1, a 18-(OKUTA deca methylene) screw (trimellitate 2 anhydride), etc., and these two or more sorts may be used together.

[0010] The above-mentioned tetracarboxylic dianhydride is compoundable from trimellitic anhydride mono-chloride and corresponding diol. moreover, the amount in which the above-mentioned tetracarboxylic dianhydride is contained to all tetracarboxylic dianhydride — more than 30 mol % — desirable — more than 50 mol % — it is more than 70 mol % still more preferably. It becomes [ the temperature at the time of adhesion of an adhesive film ] high that it is less than [ 30 mol % ] and is not desirable.

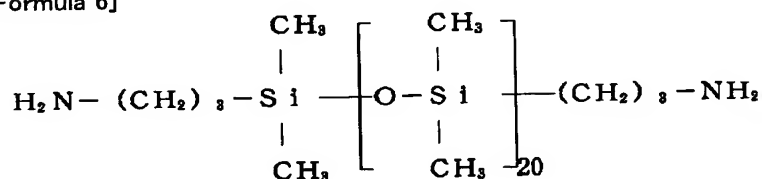
[0011] As tetracarboxylic dianhydride which can be used with the tetracarboxylic dianhydride of a formula (I) For example, pyromellitic acid 2 anhydride, 3, 3', 4, and 4'-diphenyl tetracarboxylic dianhydride, 2, 2', 3, and 3'-diphenyl tetracarboxylic dianhydride, 2, and 2-screw (3, 4-dicarboxy phenyl) propane 2 anhydride, 2 and 2-screw (2, 3-dicarboxy phenyl) propane 2 anhydride, 1 and 1-screw (2, 3-dicarboxy phenyl) ethane 2 anhydride, 1, and 1-screw (3, 4-dicarboxy phenyl) ethane 2 anhydride, Screw (2, 3-dicarboxy phenyl) methane 2 anhydride, screw (3, 4-dicarboxy phenyl) methane 2 anhydride, Screw (3, 4-dicarboxy phenyl) sulfone 2 anhydride, 3, 4 and 9, 10-perylene tetracarboxylic dianhydride, Screw (3, 4-dicarboxy phenyl) ether 2 anhydride, benzene - 1, 2, 3, 4-tetracarboxylic dianhydride, 3, 4, 3', and 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, 2 and 3, 2', 3-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, 2, 3, 3', and 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, 1, 2 and 5, 6-naphthalene tetracarboxylic dianhydride, 2, 3, 6, 7-naphthalene tetracarboxylic dianhydride, 1, 2 and 4, 5-naphthalene-tetracarboxylic dianhydride, 1, 4 and 5, 8-naphthalene-tetracarboxylic dianhydride, [0012] 2, 6-dichloro naphthalene - 1, 4, 5, 8-tetracarboxylic dianhydride, 2, 7-dichloro naphthalene - 1, 4, 5, 8-tetracarboxylic dianhydride, 2, 3, 6, 7-tetra-KURORU naphthalene - 1, 4, 5, 8-tetracarboxylic dianhydride, Phenanthrene - 1, 8, 9, 10-tetracarboxylic dianhydride, pyrazine - 2, 3, 5, 6-tetracarboxylic dianhydride, Thiophene - 2, 3, 4, 5-tetracarboxylic dianhydride, 2 and 3, 3', and 4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, 3, 4, 3', and 4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, 2 and 3, 2', and 3'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, Screw (3, 4-dicarboxy phenyl) dimethylsilane 2 anhydride, screw (3, 4-dicarboxy phenyl) methylphenyl silane 2 anhydride, Screw (3, 4-dicarboxy phenyl) diphenyl silane 2 anhydride, 1, 4-screw (3, 4-dicarboxy phenyl dimethylsilyl) benzene 2 anhydride, 1, 3-screw (3, 4-dicarboxy phenyl) - 1, 1, 3, and 3-tetramethyl JISHIKURO hexane 2 anhydride, p-phenylene screw (trimellitate anhydride), [0013] Ethylene tetracarboxylic dianhydride, 1, 2 and 3, 4-butane tetracarboxylic dianhydride, Decahydronaphthalene - 1, 4, 5, 8-tetracarboxylic dianhydride, 4, 8-dim thyl - 1, 2, 3, 5, 6, 7-hexahydro naphthalene - 1, 2, 5, 6-tetracarboxylic dianhydride, Cyclopentane - 1, 2, 3, 4-tetracarboxylic dianhydride, pyrrolidine - 2, 3, 4, 5-tetracarboxylic dianhydride, 1, 2, 3, 4-cyclobutane tetracarboxylic dianhydride, a scr w (exo-bicyclo [2, 2, 1] heptane -2, 3-dicarboxylic acid 2 anhydride) sulfon , Bicyclo -(2, 2, 2)- The oct (7)-ens 2, 3, and 5, 6-tetracarboxylic dianhydride, 2 and 2-screw (3, 4-dicarboxy phenyl) hexafluoropropane 2 anhydride, 2 and 2-screw [4-(3, 4-dicarboxy phenoxy) phenyl] hexafluoropropane 2 anhydride, 4 and 4'-screw (3, 4-dicarboxy phenoxy) diphenyl sulfide 2 anhydride, 1, 4-screw (2-hydroxy hexafluoro isopropyl) benzene screw (trimellitic acid 2 anhydride), 1, 3-screw (2-hydroxy hexafluoro isopropyl) benzene screw (trimellitic acid 2 anhydride), The 5-(2, 5-dioxo tetrahydro furil)-3-methyl-3-cyclohexene

-1, 2-dicarboxylic acid 2 anhydride, tetrahydrofuran - There is 2, 3, 4, and 5-tetracarboxylic dianhydride etc., and two or more kinds may be mixed and used.

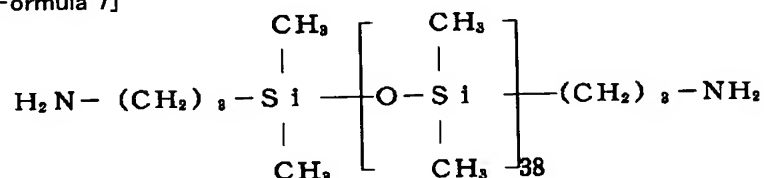
[0014] As siloxane system diamine of one formula (II) of other manufacture raw materials of the polyimide resin concerning the adhesive film of this invention When p is 1, it is 1, 1, 3, and 3-tetramethyl - 1, 3-screw (4-aminophenyl) disiloxane, The 1, 1, 3, and 3-tetra-phenoxy -1, 3-screw (4-aminoethyl) disiloxane, The 1, 1, 3, and 3-tetra-phenyl -1, 3-screw (2-aminoethyl) disiloxane, The 1, 1, 3, and 3-tetra-phenyl -1, 3-screw (3-aminopropyl) disiloxane, 1, 1, 3, and 3-tetramethyl - 1, 3-screw (2-aminoethyl) disiloxane, 1, 1, 3, and 3-tetramethyl - 1, 3-screw (3-aminopropyl) disiloxane, 1, 1, 3, and 3-tetramethyl - 1, 3-screw (4-amino butyl) disiloxane, etc., and it is [0015]. When p is 2, 1, 1, 3, 3, 5, and 5-hexa methyl -1, 5-screw (4-aminophenyl) trisiloxane, The 1, 1, 5, and 5-tetra-phenyl -3, the 3-dimethyl -1, 5-screw (3-aminopropyl) trisiloxane, The 1, 1, 5, and 5-tetra-phenyl -3, 3-dimethoxy -1, 5-screw (4-amino butyl) trisiloxane, The 1, 1, 5, and 5-tetra-phenyl -3, 3-dimethoxy -1, 5-screw (5-amino pentyl) trisiloxane, 1, 1, 5, and 5-tetramethyl - 3 and 3-dimethoxy -1, 5-screw (2-aminoethyl) trisiloxane, 1, 1, 5, and 5-tetramethyl - 3 and 3-dimethoxy -1, 5-screw (4-amino butyl) trisiloxane, 1, 1, 5, and 5-tetramethyl - 3 and 3-dimethoxy -1, 5-screw (5-amino pentyl) trisiloxane, 1, 1, 3, 3, 5, and 5-hexa methyl -1, 5-screw (3-aminopropyl) trisiloxane, There are 1, 1, 3, 3, 5, and 5-hexa ethyl -1, 5-screw (3-aminopropyl) trisiloxane, 1, 1, 3, 3 and 5, 5-hexa propyl -1, 5-screw (3-aminopropyl) trisiloxane, etc., and it is [0016]. It is [Formula 5] when p is 3-50.



[Formula 6]



[Formula 7]



There is \*\* and these may use two or more sorts together. the siloxane system diamine of a formula (II) -- all diamines -- receiving -- more than 3 mol % -- it considers as more than 5 mol % and the diamine in which more than 10 mol % is contained still more preferably preferably. Less than [ 3 mol % ], low stress, a low-temperature adhesive property, and the property of low hygroscopicity cannot be demonstrated.

[0017] Other diamines can be used together with the siloxane system diamine of a formula (II). As other diamines which can be used together, 1,2-diaminoethane, 1, 3-diaminopropane, 1,4-diaminobutane, 1,5-diaminopentane, 1, 6-diaminohexane, 1, 7-diamino heptane, 1, 8-diamino octane, 1, 9-diamino nonane, Aliphatic series diamines, such as 1, 10-diamino decane, 1, and 11-diamino undecane, 1, and 12-diamino dodecane, o-phenylenediamine, m-phenylenediamine, p-phenylene diamine, 3 and 3'-diamino diphenyl ether, 3, 4'-diamino diphenyl ether, 4 and 4'-diamino diphenyl ether, 3, and 3'-diamino diphenylmethane, 3, 4'-diamino diphenylmethane, 4, and 4'-diamino diphenylmethane, 3 and 3'-diamino diphenyl difluoromethane, 3, 4'-diamino diphenyl difluoromethane, 4 and 4'-diamino diphenyl difluoromethane, 3, and 3'-diaminodiphenyl sulfone, A 3, 4'-diaminodiphenyl sulfide, 4, and 4'-diamino diphenyl sulfide, 3, and 3'-diamino diphenyl sulfide, 3, 4'-diamino diphenyl ketone, 4 and 4'-diamino diphenyl ketone, 2, and 2-screw (3-aminophenyl) propane, 2 and 2'-(3, 4'-diamino diphenyl) propane, 2, and 2-screw (4-aminophenyl) propane, 2 and 2-screw (3-aminophenyl) hexafluoropropane, 2, and 2-(3, 4'-diamino diphenyl) hexafluoropropane, 2 and 2-screw (4-aminophenyl) hexafluoropropane, 1, 3-screw (3-amino phenoxy) benzene, 1, 4-screw (3-amino phenoxy) benzene, A 3 and 3'-(1, 4-phenylene screw (1-methylethylidene)) bis-aniline, 3, a 4'-(1, 4-phenylene screw (1-methylethylidene)) bis-aniline, A 4 and 4'-(1, 4-phenylene screw (1-methylethylidene)) bis-aniline, 2 and 2-screw (4-(3-amino phenoxy) phenyl) propane, 2 and 2-screw (4-(4-amino phenoxy) phenyl) propane, 2 and 2-screw (4-(3-amino phenoxy) phenyl) hexafluoropropane, 2 and 2-screw (4-(4-amino phenoxy) phenyl) hexafluoropropane, A screw (4-(3-amino phenoxy) phenyl) sulfide, a screw (4-(4-amino phenoxy) phenyl) sulfide, Aromatic series diamines, such as a screw (4-(3-amino phenoxy) phenyl) sulfone and a

screw (4-(4-amino phenoxy) phenyl) sulfone, can be mentioned.

[0019] The condensation reaction of tetracarboxylic dianhydride and diamine is performed in an organic solvent. In this case, it is desirable equimolar or to use tetracarboxylic dianhydride and diamine by equimolar mostly, and the addition sequence of each component has it. [ arbitrary ] As an organic solvent to be used, there are dimethylacetamide, dimethylformamide, a N-methyl-2-pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, a hexa methyl phosphoramide, m-cresol, an o-KURORU phenol, etc.

[0020] 80 degrees C or less of reaction temperature are 0-50 degrees C preferably. The viscosity of reaction mixture rises gradually as a reaction advances. In this case, the polyamide acid which is the precursor of polyimide generates.

[0021] The dehydration ring closure of the above-mentioned reactant (polyamide acid) can be carried out, and polyimide can obtain it. A dehydration ring closure can be performed using the approach and the chemical approach of heat-treating at 120 degrees C - 250 degrees C. In the case of the approach of heat-treating at 120 degrees C - 250 degrees C, it is desirable to carry out removing the water produced in dehydration out of a system. Under the present circumstances, azeotropy removal of the water may be carried out using benzene, toluene, a xylene, etc. In addition, in this invention, polyimide and its precursor are named polyimide resin generically. There are some which the polyamide acid besides a polyamide acid imide-ized partially in the precursor of polyimide.

[0022] When carrying out a dehydration ring closure by the chemical approach, carbodiimide compounds, such as an acid anhydride of an acetic anhydride, a propionic anhydride, and a benzoic anhydride and dicyclohexylcarbodiimide, etc. are used as a ring closure agent. At this time, ring closure catalysts, such as a pyridine, an isoquinoline, a trimethylamine, aminopyridine, and an imidazole, may be used if needed. As for a ring closure agent or a ring closure catalyst, it is desirable to use it in 1-8 mols to one mol of tetracarboxylic dianhydride, respectively. Moreover, in order to raise adhesive strength, a silane coupling agent, a titanium system coupling agent, the Nonion system surfactant, a fluorochemical surfactant, a silicone system additive, etc. may be suitably added to polyimide resin.

[0023] The adhesive film of this invention makes the above-mentioned polyimide resin contain thermosetting resin and/or a filler, and can also be used as an adhesive film. When using thermosetting resin, it chooses out of the resin which contains an epoxy resin, phenol resin, and a hardening accelerator as thermosetting resin (B), or the imide compound which has at least two thermosetting imide radicals in 1 molecule.

[0024] The adhesive film in the case of using the thermosetting resin containing an epoxy resin, phenol resin, and a hardening accelerator as thermosetting resin (1) Tetracarboxylic dianhydride in which the tetracarboxylic dianhydride of a formula (I) contains more than 30 mol % of all tetracarboxylic dianhydride, The polyimide resin (A); 100 weight section from which the diamine of a formula (II) makes the diamine which contains more than 10 mol % for all diamines react, and is obtained, Epoxy resin; As opposed to the 0 - 200 weight section and the phenol resin; epoxy resin 100 weight section The 0 - 150 weight section and a hardening accelerator; to the epoxy resin 100 weight section, 0 - 50 weight section is dissolved in an organic solvent, and it is (2). It applies on a base film and can manufacture by what is heated.

[0025] When thermosetting resin is the imide compound which has at least two thermosetting imide radicals in 1 molecule (1) Tetracarboxylic dianhydride in which the tetracarboxylic dianhydride of a formula (I) contains more than 30 mol % of all tetracarboxylic dianhydride, The polyimide resin (A); 100 weight section from which the diamine of a formula (II) makes the diamine which contains more than 10 mol % for all diamines react, and is obtained, And the imide compound which has at least two thermosetting imide radicals in 1 molecule; the 0 - 200 weight section is dissolved in an organic solvent, and it is (2). It applies on a base film and is manufactured by what is heated.

[0026] When making a filler contain, as a filler (C), there are mineral matter fillers, such as conductive fillers, such as silver dust, gold dust, and copper powder, a silica, an alumina, a titania, glass, an iron oxide, and a ceramic, etc.

[0027] A filler is added after dissolving polyimide resin in an organic solvent, the adhesive film of filler content accepts the need, and other components are added, and it is mixed and kneaded. The obtained paste-like mixture is applied, heated and manufactured to homogeneity on a base film.

[0028] In addition, the adhesive film which made thermosetting resin contain has the description to which the shear adhesive strength at the time of heat becomes high. However, since the Peel adhesive strength at the time of heat declines conversely, it is good to consider as the adhesive film of thermosetting resin content or not containing, and to use properly according to the purpose of use. In addition, thermosetting resin is resin which forms the three-dimension-network structure with heating and is hardened here.

[0029] the case where thermosetting resin is made to contain — the amount of thermosetting resin — the polyimide resin (A) 100 weight section — receiving — the 0 - 200 weight section — it considers as the 0 - 100 weight section preferably. If the 200 weight sections are exceeded, a film plasticity will worsen.

[0030] When choosing the resin containing an epoxy resin, phenol resin, and a hardening accelerator as thermosetting resin, the epoxy resin used has the epoxy resin of the glycidyl ether mold of a phenol desirable to intramolecular from the point of hardenability or a hardened material property including at least two epoxy groups. As such resin, bisphenol A, bisphenol A D, Bisphenol S, Bisphenol F or the condensate of halogenation bisphenol A and epichlorohydrin, the glycidyl ether of phenol novolak resin, the glycidyl ether of novolak resin, the glycidyl ether of bisphenol A novolak resin, etc. are mentioned. the amount of an epoxy resin — the polyimide resin 100 weight section — receiving — the 0 - 200 weight section — it is the 0 - 100 weight section preferably, and if the 200 weight sections are exceeded, a film plasticity will worsen.

[0031] The phenol resin used has at least two phenolic hydroxyl groups in a molecule, and for example, phenol novolak resin, cresol novolak resin, bisphenol A novolak resin, a Poly p-vinyl phenol, phenol aralkyl resin, etc. are

mentioned as such resin. the amount of phenol resin -- the epoxy resin 100 weight section -- receiving -- the 0 - 150 weight section -- it is the 0 - 120 weight section preferably. Hardenability will become inadequate if the 150 weight sections are exceeded.

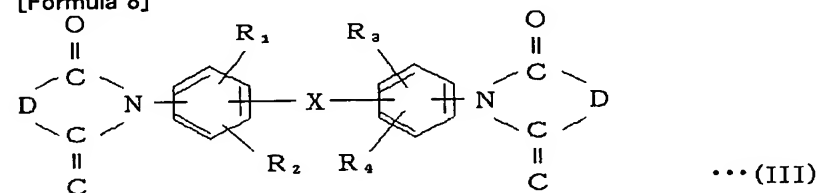
[0032] If it is used in order for a hardening accelerator to stiffen an epoxy resin, there will be especially no limit. As such a thing, imidazole-derivatives, dicyandiamide derivative, dicarboxylic acid dihydrazide, triphenyl phosphine, tetra-phenyl phosphonium tetraphenylborate, 2-ethyl-4-methylimidazole-tetraphenyl borate, 1, and 8-diazabicyclo (5, 4, 0) undecene-7-tetraphenyl borate etc. is used. These may use two or more sorts together. the amount of a hardening accelerator -- the epoxy resin 100 weight section -- receiving -- 0 - 50 weight section -- it is 0 - 20 weight section preferably, and if 50 weight sections are exceeded, preservation stability will worsen.

[0033] If the organic solvent used in the case of manufacture of the above-mentioned adhesive film can dissolve, knead or distribute an ingredient to homogeneity, there is no limit, for example, it has dimethylformamide, dimethylacetamide, N-methyl pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, diethylene-glycol wood ether, toluene, benzene, a xylene, a methyl ethyl ketone, a tetrahydrofuran, ethylcellosolve, ethylcellosolve acetate, butyl cellosolve, dioxane, etc.

[0034] When using the imide compound which has at least two thermosetting imide radicals into 1 molecule as thermosetting resin, as an example of the compound, there is an imide compound expressed with following formula (III) - (V) besides alt.bismaleimide benzene, meta-bismaleimide benzene, PARABISU maleimide benzene, 1, 4-screw (p-maleimide cumyl) benzene, 1, and 4-screw (m-maleimide cumyl) benzene.

[0035]

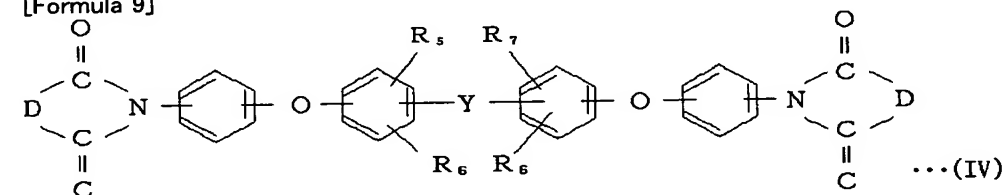
[Formula 8]



X shows O, CH<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, S, CO, C (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, or C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> among [type (III)], R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, and R<sub>4</sub> show hydrogen, a low-grade alkyl group, a lower alkoxy group, a fluorine, chlorine, or a bromine independently, respectively, and D shows the dicarboxylic acid residue which has an ethylene nature partial saturation double bond. ]

[0036]

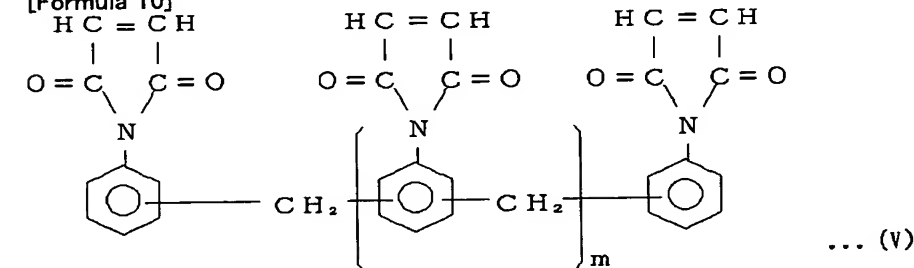
[Formula 9]



Y shows O, CH<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, S, CO, C (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, or C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> among [type (IV)], R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, and R<sub>8</sub> show hydrogen, a low-grade alkyl group, a lower alkoxy group, a fluorine, chlorine, or a bromine independently, respectively, and D \*\* dicarboxylic acid residue which has an ethylene nature partial saturation double bond. ]

[0037]

[Formula 10]



m shows the integer of 0-4 among [type (V)]. ]

[0038] the amount of the imide compound used by this invention -- the polyimide resin 100 weight section -- receiving -- the 0 - 200 weight section -- it is the 0 - 100 weight section preferably. If the 200 weight sections are exceeded, a film plasticity will worsen.

[0039] As an imide compound of a formula (III), for example 4 and 4-bismaleimide diphenyl ether, 4 and 4-bismaleimide diphenylmethane, 4, and 4-bismaleimide -3, 3'-dimethyl-diphenylmethane, 4 and 4-bismaleimide diphenylsulfone, 4, and 4-bismaleimide diphenyl sulfide, 4 and 4-bismaleimide diphenyl ketone, 2, and 2'-screw (4-maleimide phenyl) propane, 4, and 4-bismaleimide diphenyl fluoro methane, 1, 1, 1, 3 and 3, 3-hexafluoro - There is a 2 and 2-screw (4-maleimide phenyl) propane etc.

[0040] As an imide compound of a formula (IV), for example The screw [4-(4-maleimide phenoxy) phenyl] ether, Screw [4-(4-maleimide phenoxy) phenyl] methane, screw [4-(4-maleimide phenoxy) phenyl] fluoro methane, A screw [4-(4-maleimide phenoxy) phenyl] sulfone, a screw [4-(3-maleimide phenoxy) phenyl] sulfone, A screw [4-(4-maleimide phenoxy) phenyl] sulfide, a screw [4-(4-maleimide phenoxy) phenyl] ketone, There are 2 and 2-scr w [4-(4-maleimide phenoxy) phenyl] propane, 1, 1, 1, 3 and 3, -2, 3-hexafluoro 2-screw [4-(4-maleimide phenoxy) phenyl] propane, etc.

[0041] In order to promote hardening of these imide compound, a radical polymerization agent may be used. As a radical polymerization agent, there are acetyl cyclohexyl sulfonyl peroxide, isobutyl peroxide, benzoyl peroxide, octanoyl peroxide, acetyl peroxide, dicumyl peroxide, a cumene hydroperoxide, azobisisobutyronitril, etc. At this time, the amount of the radical polymerization agent used has the in general desirable 0.01 - 1.0 weight section to the imide compound 100 weight section.

[0042] Among fillers, conductive fillers, such as silver dust, gold dust, and copper powder, are added in order to give conductivity or thixotropy to adhesives, and mineral matter fillers, such as a silica, an alumina, a titania, glass, an iron oxide, and a ceramic, are added in order to give low-fever expansibility and low moisture absorption to adhesives. These conductivity filler or a mineral matter filler can also mix and use two or more sorts. Moreover, a conductive filler and a mineral matter filler may be mixed and used in the range which does not spoil physical properties.

[0043] the amount of a filler — the polyimide resin 100 weight section — receiving — the 0 - 8000 weight section - it is the range of the 0 - 4000 weight section preferably. If [ than the 8000 weight sections ] more, an adhesive property will fall.

[0044] Mixing and kneading at the time of using a filler can be performed combining suitably dispersers, such as the usual agitator, a stone milling machine, 3 rolls, and a ball mill.

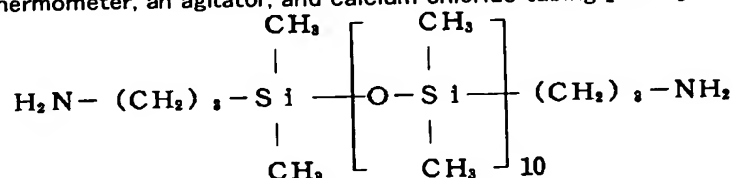
[0045] in this way, the conditions on which the solvent which used the obtained varnish or paste-like mixture after applying to homogeneity on the base film fully vaporizes — namely, it carries out by heating for 0.1 - 30 minutes at the temperature of 60-200 degrees C in general. Then, an adhesive film is usually used for the bottom of a room temperature, removing it from a base film.

[0046] The obtained adhesive film can be used for junction of supporter material, such as ceramics, such as a thing which made base materials, such as plastic film, such as leadframes, such as semiconductor devices, such as IC and LSI, and 42 alloy leadframe, a copper leadframe, polyimide, an epoxy resin, and polyimide system resin, and a nonwoven glass fabric, sink in and harden plastics, such as polyimide, an epoxy resin, and polyimide system resin, and an alumina. That is, the adhesive film of this invention is inserted between semiconductor devices and supporter material which were described above, heating sticking by pressure is carried out, and both are pasted up. Whenever [ stoving temperature ] is usually for 100-300 degrees C and 0.1 - 300 seconds.

[0047]

[Example] Hereafter, an example explains this invention.

Diamine expressed with the following formula by the 500ml 4 opening flask equipped with a synthetic example thermometer, an agitator, and calcium chloride tubing [\*\* 11]



g [ 45.0 ] (0.05 mols) and 2, and 2-screw (4-(4-amino phenoxy) phenyl) propane 20.5g (0.05 mols) was \*\*\*\*(ed), and 150g of N-methyl-2-pyrrolidones was added and agitated. 52.2g (0.1 mols) of deca methylenebis trimellitate 2 anhydrides was added small quantity every after the dissolution of diamine, cooling a flask in an ice bath. After addition termination, after making it react at a room temperature further in an ice bath for 4 hours for 3 hours, 25.5g [ of acetic anhydrides ] (0.25 mols) and pyridine 19.8g (0.25 mols) was added, and it stirred at the room temperature for 2 hours. The reaction mixture was poured out underwater, the polymer which precipitated was extracted by filtration, it dried and polyimide resin (A) was obtained.

[0048] The varnish of No.1-3 was prepared as shown in one to example 3 recipe (Table 1). In addition, in Table 1, various notations are following semantics.

YDCN-702 : Tohto Kasei, cresol novolak mold epoxy (weight per epoxy equivalent 220) N-865:Dainippon Ink make, Bisphenol novolak mold epoxy H-1 (weight per epoxy equivalent 208) : Meiwa Chemicals, Phenol novolak (OH equivalent 106) VH-4170 : Dainippon Ink, Bisphenol A novolak TPPK (OH equivalent 118) : Tokyo Chemicals, Tetra-phenyl phosphonium TETORAFENIRUBORATO 2P4MHZ:Shikoku Chemicals, cur ZORU 2P4MHZTCG-1:\*\*\*\* chemistry, silver dust DMAC: Dimethylacetamide DMF : Dimethylformamide [0049]

[Table 1]



表1 配合表

(単位:重量部)

材 料	ワ ニ ス		
	No. 1	No. 2	No. 3
ポリイミド	A 100部	A 100部	A 100部
エポキシ	N-865	N-865	YDCN-702
樹脂	10	100	100
フェノー	VH-4170	VH-4170	H-1
ル樹脂	5.6	70	48
硬化促進	TPPK	TPPK	2P4MHZ
剤	0.5	10	1
フィラー	TCG-1 100	アルミナ 190	無し —
溶 媒	DMF 300	DMF 1000	DMAC 1000

[0050] The prepared varnish of No.1-3 was respectively applied to the thickness of 30-50 micrometers on the polypropylene film (base film), and it heated at 150 degrees C continuously by 80 degrees C for 30 minutes for 10 minutes, the base film was removed and removed at the room temperature after that, and the adhesive film was obtained.

[0051] The chip curvature when joining a silicon chip to a leadframe using the adhesive film which measured the Peel adhesive strength and hygroscopicity, and was obtained in the examples 1-3 about the adhesive film obtained in the evaluation trial examples 1-3 was measured (Table 2).

[Table 2]

Table 2 Peel adhesive strength, and hygroscopicity and chip curvature of adhesive film

----- \*\* It wears. FU I RU MU Term Eye No.1 No.2 No.3 ----- The Peel adhesive strength Kgf/chip Kgf/chip Kgf/chip and adhesion temperature : 180 degrees C 1.8 1.7 2.0 and adhesion temperature : 250 degrees C 2.0 2.52.3 moisture absorption <0.02% <0.02% <0.02% chip curvature 3 micrometers Four micrometers 3micrometer----- [0052] In addition, the measuring method of the Peel adhesive strength, hygroscopicity, and chip curvature is as follows.

<Measuring method of the Peel adhesive strength> After having cut the adhesive film in 8mmx8mm magnitude, having inserted this between the 8mmx8mm silicon chip and the copper leadframe, applying the 1000g load and making it stuck by pressure for 5 seconds at 180 degrees C or 250 degrees C, the peeling strength at the time of 250 degrees C and 20-second heating was measured.

[0053] <Hygroscopic measuring method> After stiffening an adhesive film at 180 degrees C for 1 hour, it cuts in 50mmx50mm magnitude, this is heated under reduced pressure at 120 degrees C for 1 hour, and after cooling, weight (X1) is measured. Then, this film is \*\*\*\*(ed) in ion exchange water at a room temperature for 24 hours, this is taken out, surface waterdrop is carefully wiped off through a filter paper, and weight (X2) is measured again after that. Hygroscopicity (moisture absorption) is searched for by the degree type.

Moisture absorption (%) =(X2-X1)/X1x100[0054] <Measuring method of chip curvature> An adhesive film is cut in 13mmx13mm magnitude. This is inserted between a copper leadframe and the silicon chip of 13mmx13mm magnitude. The 1000g load was applied, it returned to the room temperature, scanned 11mm in the shape of a straight line using the surface roughness meter about this, it asked for the maximum height (micrometer) from the base line, and 250 degrees C was made into chip curvature, after making it stuck by pressure for 5 seconds.

[0055]

[Effect of the Invention] The adhesive films of this invention are low stress and a low-temperature adhesive property, and its hygroscopicity is low. Therefore, it can be used suitable for a copper leadframe as an object for die bond, and can be used still more suitable also for an insulating support substrate. Moreover, it can be used also for 42 alloy leadframe.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-92744

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) IntCl.<sup>8</sup>  
C 0 9 J 179/08  
7/00

識別記号

F I  
C 0 9 J 179/08  
7/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-252934  
(22) 出願日 平成9年(1997) 9月18日(71) 出願人 000004455  
日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号  
(72) 発明者 長谷川 雄二  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社筑波開発研究所内  
(72) 発明者 武田 信司  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社筑波開発研究所内  
(72) 発明者 増子 崇  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社筑波開発研究所内  
(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着フィルム

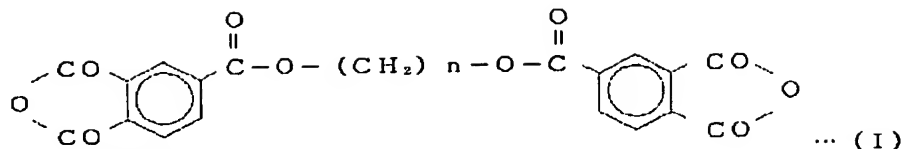
(57) 【要約】

【課題】 低応力・低温接着性、かつ低吸湿性の接着フィルムで、特に銅リードフレームに好適に使用できる接着フィルムを提供する。

【解決手段】 シロキサン系ジアミン  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-[\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_{10}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$  0.05モル及び2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン 0.05モルとデカメチレンビストリメリテート二無水物 0.1モルを反応後、無水酢酸及びピリジンを加える。反応液を水中に注ぎ、沈澱したポリマーを濾過により採取する。これに、熱硬化性樹脂、フィラー、溶媒を加えてワニスとした後、ベースフィルム上に塗布し、加熱する。室温でベースフィルムを剥がし接着フィルムを得る。

【特許請求の範囲】

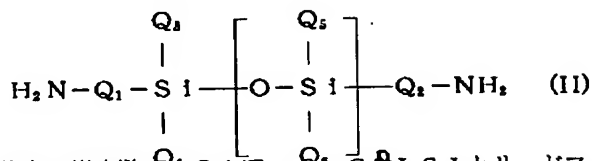
【請求項1】式(I)



(式中、 $n = 2 \sim 20$ の整数を示す。)で表されるテトラカルボン酸二無水物が全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上を含むテトラカルボン酸二無水物、と式

(II)

【化2】



(式中、 $\text{Q}_1$ 及び $\text{Q}_2$ はそれぞれ独立に炭素数1~5のアルキレン基、又はフェニレン基を示し、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_4$ 、 $\text{Q}_5$ 及び $\text{Q}_6$ はそれぞれ独立に炭素数1~5のアルキル基、フェニル基又はフェノキシ基を示し、 $p$ は1~50の整数を示す。)で表されるシロキサン系ジアミンが全ジアミンの3モル%以上を含むジアミンを反応させて得られるポリイミド樹脂を含有してなる接着フィルム。

【請求項2】(A)式(I)のテトラカルボン酸二無水物が全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上を含むテトラカルボン酸二無水物、と式(II)のシロキサン系ジアミンが全ジアミンの3モル%以上を含むジアミンを反応させて得られるポリイミド樹脂：100重量部に対して、(B)熱硬化性樹脂：0~200重量部、及び(C)フィラー：0~8000重量部を含有してなる接着フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、IC、LSI等の半導体素子とリードフレームや絶縁性支持基板等の支持部材の接合材料、すなわちダイボンディング用材料として用いられる接着フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ICやLSIとリードフレームの接合にはAu-Si共晶合金、半田あるいは銀ペースト等が用いられている。Au-Si共晶合金は、耐熱性及び耐湿性は高いが、弾性率が大きい大型チップへ適用した場合に割れやすいほか、高価である難点がある。半田は安価であるものの、耐熱性が劣り、更に弾性率はAu-Si共晶合金と同様に高く、大型チップへ適用が困難である。いっぽう、銀ペーストは安価で、耐湿性が高く、弾性率も上記3者の中では最も低く、350℃の熱圧着型ワイヤボンダーに適用できる耐熱性も有するので、現在ハICやLSIとリードフレームの接着用材料の主流である。しかし、近年ICやLSIの高集積化が進み、それに伴ってチップが大型化しているなかで、I

CやLSIとリードフレームを銀ペーストで接合しようとする場合、銀ペーストをチップ全面に広げ塗布するには困難を伴う。

【0003】マイクロエレクトロニクス マニファクチャリング アンド テスティング(MICROELECTRONIC MANUFACTURING AND TESTING 1985年10月)に、導電性フィラーを熱可塑性樹脂に充填したダイボンディング用の接着フィルムが報告された。これは熱可塑性樹脂の融点付近まで温度を上げ、加圧接着するものである。

【0004】また、本発明者らは、先に、特定のポリイミド樹脂を用いた接着フィルム、及びこれに導電性フィラーもしくは無機フィラーを含有するダイボンディング用接着フィルムを提案した(特開平6-145639号、特開平7-228697号他)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記マイクロエレクトロニクス マニファクチャリング アンド テスティングで報告された接着フィルムは、融点の低い熱可塑性樹脂を選んで用いると接着温度を低くすることができ、リードフレームの酸化等、チップに与えるダメージは少なくてすむが、熱時接着力が低いのでダイボンディング後の熱処理(例えばワイヤボンディング、封止工程等)に耐えられない。熱処理に耐えられる融点の高い熱可塑性樹脂を用いると、接着温度が高くなり、リードフレームが酸化等のダメージを受けやすい。

【0006】本発明者らが先に提案した接着フィルムは比較的低温で接着でき、かつ良好な熱時接着力をもっているためダイボンディングとして42アロイリードフレームに好適に使用できる。しかしながら、近年使われ始めている銅リードフレームは酸化を受けやすく、そこで、酸化によるダメージを避けるために上記接着フィルムよりも更に低い温度で接着できる接着フィルムが望まれている。また、熱伝導性の低い絶縁性支持基板は熱膨張率が大きいため加熱接合時に反りやすく、吸水性も高いのでその水分を接着フィルムが吸収すると半導体パッケージ

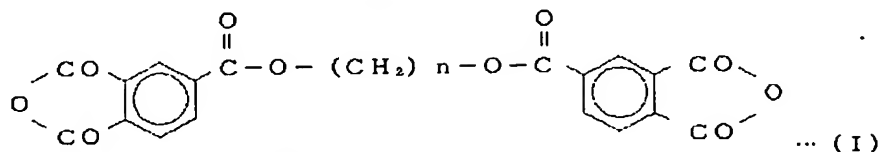
の熱時信頼性が損なわれる。そこで、この場合には低温接着性に加え低吸湿性も望まれている。本発明は、ダイボンド用として42アロイリードフレームに用いられるばかりでなく、銅リードフレームにも好適に使用でき、更に絶縁性支持基板にも好適に使用できる低応力・低温接

着性、かつ低吸湿性の接着フィルムを提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、式（I）

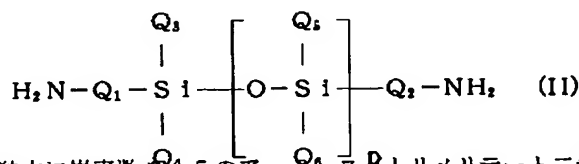
【化3】



(II)

【化4】

(式中、 $n = 2 \sim 20$ の整数を示す。)で表されるテトラカルボン酸二無水物が全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上を含むテトラカルボン酸二無水物、と式



(式中、 $\text{Q}_1$ 及び $\text{Q}_2$ はそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキレン基、又はフェニレン基を示し、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_4$ 、 $\text{Q}_5$ 及び $\text{Q}_6$ はそれぞれ独立に炭素数1～5のアルキル基、フェニル基又はフェノキシ基を示し、 $p$ は1～50の整数である。)で表されるシロキサン系ジアミンが全ジアミンの3モル%以上を含むジアミンを反応させて得られるポリイミド樹脂を含有してなる接着フィルム、である。なお、 $\text{Q}_1$ 及び $\text{Q}_2$ のうちの炭素数1～5のアルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン等があり、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_4$ 、 $\text{Q}_5$ 及び $\text{Q}_6$ のうちの炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル等がある。

【0008】上記接着フィルムは、上記ポリイミド樹脂 (A) 100重量部に対して、更に (B) 熱硬化性樹脂：0～200重量部、及び (C) フィラー：0～800重量部を含有させて接着フィルムとすることもできる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の接着フィルムに係るポリイミド樹脂の製造原料の一つである、式（I）のテトラカルボン酸二無水物としては、 $n$ が2～5のとき、1, 2-（エチレン）ビス（トリメリテート二無水物）、1, 3-（トリメチレン）ビス（トリメリテート二無水物）、1, 4-（テトラメチレン）ビス（トリメリテート二無水物）、1, 5-（ペンタメチレン）ビス（トリメリテート二無水物）、 $n$ が6～20のとき、1, 6-（ヘキサメチレン）ビス（トリメリテート二無水物）、1, 7-（ヘプタメチレン）ビス（トリメリテート二無水物）、1, 8-（オクタメチレン）ビス（トリメリテート二無水物）、1, 9-（ノナメチレン）ビス（トリメリテート二無水物）、1, 10-（デカメチレン）ビ

ス（トリメリテート二無水物）、1, 12-（ドデカメチレン）ビス（トリメリテート二無水物）、1, 16-（ヘキサデカメチレン）ビス（トリメリテート二無水物）、1, 18-（オクタデカメチレン）ビス（トリメリテート二無水物）、等があり、これら2種以上を併用してもよい。

【0010】上記テトラカルボン酸二無水物は、無水トリメリット酸モノクロライド及び対応するジオールから合成することができる。また、全テトラカルボン酸二無水物に対して上記テトラカルボン酸二無水物の含まれる量は、30モル%以上、好ましくは50モル%以上、更に好ましくは70モル%以上である。30モル%未満であると、接着フィルムの接着時の温度が高くなり好ましくない。

【0011】式（I）のテトラカルボン酸二無水物と共に使用できるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、2, 2'-ビス（2, 3-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、1, 1'-ビス（2, 3-ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、1, 1'-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）エタン二無水物、ビス（2, 3-ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ベンゾフェノンテ

トラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' -ベンゾ  
フェノントトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-  
ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-  
ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4,  
5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4,  
5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、

【0012】2, 6-ジクロルナフタレン-1, 4,  
5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロル  
ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水  
物、2, 3, 6, 7-テトラクロルナフタレン-1,  
4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレ  
ン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ピ  
ラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、  
チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水  
物、2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸  
二無水物、3, 4, 3', 4' -ビフェニルテトラカル  
ボン酸二無水物、2, 3, 2', 3' -ビフェニルテ  
トラカルボン酸二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフ  
ェニル) ジメチルシラン二無水物、ビス (3, 4-ジカル  
ボキシフェニル) メチルフェニルシラン二無水物、ビ  
ス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジフェニルシラン  
二無水物、1, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニ  
ルジメチルシリル) ベンゼン二無水物、1, 3-ビス  
(3, 4-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 3, 3-  
テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p-フェニレ  
ンビス (トリメリット酸二無水物)、

【0013】エチレンテトラカルボン酸二無水物、1,  
2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒ  
ドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二  
無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-  
ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカル  
ボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テ  
トラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5-  
テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロ  
ブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス (エキソ-ビシ  
クロ [2, 2, 1] ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸二  
無水物) スルホン、ビス (2, 2, 2) -オクト  
(7) -エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水  
物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘ  
キサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス [4-  
(3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル] ヘキサ  
フルオロプロパン二無水物、4, 4' -ビス (3, 4-  
ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルフィド二無水  
物、1, 4-ビス (2-ヒドロキシヘキサフルオロイソ  
プロピル) ベンゼンビス (トリメリット酸二無水物)、

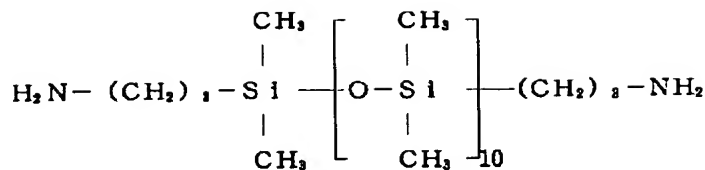
1, 3-ビス (2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロ  
ピル) ベンゼンビス (トリメリット酸二無水物)、5-  
(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル) -3-メチル  
-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水  
物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカル  
ボン酸二無水物等があり、2種類以上を混合して用いて  
もよい。

【0014】本発明の接着フィルムに係るポリイミド樹  
脂の他の製造原料の一つの式 (II) のシロキサン系ジア  
ミンとしては、pが1のとき、1, 1, 3, 3-テトラ  
メチル-1, 3-ビス (4-アミノフェニル) ジシロキ  
サン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ビ  
ス (4-アミノエチル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-  
テトラフェニル-1, 3-ビス (2-アミノエチル)  
ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1,  
3-ビス (3-アミノプロピル) ジシロキサン、1,  
1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス (2-アミノ  
エチル) ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル  
-1, 3-ビス (3-アミノプロピル) ジシロキサン、  
1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス (3-ア  
ミノブチル) ジシロキサン、1, 3-ジメチル-1, 3-  
ジメトキシ-1, 3-ビス (4-アミノブチル) ジシ  
ロキサン、等があり、

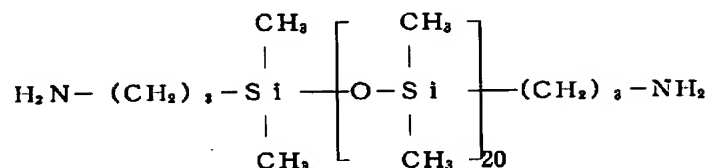
【0015】pが2のとき、1, 1, 3, 3, 5, 5-  
ヘキサメチル-1, 5-ビス (4-アミノフェニル) ト  
リシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3,  
3-ジメチル-1, 5-ビス (3-アミノプロピル) ト  
リシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3,  
3-ジメトキシ-1, 5-ビス (4-アミノブチル) ト  
リシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3,  
3-ジメトキシ-1, 5-ビス (5-アミノペンチル)  
トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3,  
3-ジメトキシ-1, 5-ビス (2-アミノエチル) ト  
リシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-  
ジメトキシ-1, 5-ビス (4-アミノブチル) トリ  
シロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-  
ジメトキシ-1, 5-ビス (5-アミノペンチル) トリ  
シロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-  
1, 5-ビス (3-アミノプロピル) トリシロキサン、  
1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチル-1, 5-ビス  
(3-アミノプロピル) トリシロキサン、1, 1, 3,  
3, 5, 5-ヘキサプロピル-1, 5-ビス (3-アミ  
ノプロピル) トリシロキサン、等があり、

【0016】pが3~50のとき、

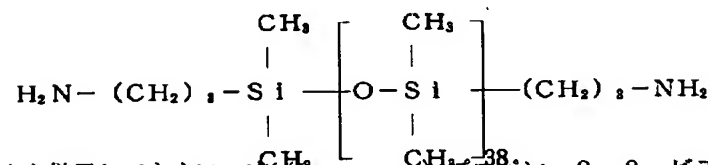
【化5】



【化6】



【化7】



等があり、これらは2種以上を併用してもよい。式(1)のシロキサン系ジアミンは、全ジアミンに対して3モル%以上、好ましくは5モル%以上、更に好ましくは10モル%以上が含まれるジアミンとする。3モル%未満では、低応力、低温接着性、低吸湿性の特性を発揮できない。

【0017】式(II)のシロキサン系ジアミンとともに、他のジアミンを併用することができる。併用できる他のジアミンとしては、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン等の脂肪族ジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、

【0018】3, 3'-ジアミノジフェニルケトン、3, 4'-ジアミノジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(3, 4'-ジアミノジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、3, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、4, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、2, 2'-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン等の芳香族ジアミンを挙げることができる。

【0019】テトラカルボン酸二無水物とジアミンの縮合反応は、有機溶媒中で行う。この場合、テトラカルボン酸二無水物とジアミンは等モル又はほぼ等モルで用いるのが好ましく、各成分の添加順序は任意である。用いる有機溶媒としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリルアミド、m-クレゾール、o-クロルフェノール等がある。

【0020】反応温度は80℃以下、好ましくは0～50℃である。反応が進行するにつれ反応液の粘度が徐々に上昇する。この場合、ポリイミドの前駆体であるポリ

アミド酸が生成する。

【0021】ポリイミドは、上記反応物（ポリアミド酸）を脱水閉環させて得ることができる。脱水閉環は120℃～250℃で熱処理する方法や化学的方法を用いて行うことができる。120℃～250℃で熱処理する方法の場合、脱水反応で生じる水を系外に除去しながら行うことが好ましい。この際、ベンゼン、トルエン、キシレン等を用いて水を共沸除去してもよい。なお、本発明においてポリイミド樹脂とは、ポリイミド及びその前駆体を総称する。ポリイミドの前駆体には、ポリアミド酸のほか、ポリアミド酸が部分的にイミド化したものがある。

【0022】化学的方法で脱水閉環させる場合は、閉環剤として無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物等を用いる。このとき必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の閉環触媒を用いてもよい。閉環剤又は閉環触媒は、テトラカルボン酸二無水物1モルに対し、それぞれ1～8モルの範囲で使用するのが好ましい。また、接着力を向上させるため、ポリイミド樹脂にシランカップリング剤、チタン系カップリング剤、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、シリコーン系添加剤等を適宜加えてもよい。

【0023】本発明の接着フィルムは、上記ポリイミド樹脂に熱硬化性樹脂及び／又はフィラーを含有させて接着フィルムとすることもできる。熱硬化性樹脂を用いる場合に、熱硬化性樹脂（B）としてはエポキシ樹脂、フェノール樹脂及び硬化促進剤を含有する樹脂、あるいは1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物から選ぶ。

【0024】熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及び硬化促進剤を含む熱硬化性樹脂を用いる場合の接着フィルムは、(I) 式 (I) のテトラカルボン酸二無水物が全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上を含むテトラカルボン酸二無水物と、式 (II) のジアミンが全ジアミンを10モル%以上を含むジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂（A）；100重量部、エポキシ樹脂；0～200重量部、フェノール樹脂；エポキシ樹脂100重量部に対し、0～150重量部、及び硬化促進剤；エポキシ樹脂100重量部に対し、0～50重量部、を有機溶媒に溶解し、(2) ベースフィルム上に塗布し、加熱する、ことにより製造できる。

【0025】熱硬化性樹脂が、1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物である場合は、(I) 式 (I) のテトラカルボン酸二無水物が全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上を含むテトラカルボン酸二無水物と、式 (II) のジアミンが全ジアミンを10モル%以上を含むジアミンとを反応させて得られ

るポリイミド樹脂（A）；100重量部、及び1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物；0～200重量部、を有機溶媒に溶解し、(2) ベースフィルム上に塗布し、加熱する、ことにより製造される。

【0026】フィラーを含有させる場合、フィラー（C）としては、銀粉、金粉、銅粉等の導電性フィラー、シリカ、アルミナ、チタニア、ガラス、酸化鉄、セラミック等の無機物質フィラー等がある。

【0027】フィラー含有の接着フィルムは、ポリイミド樹脂を有機溶媒に溶解後、フィラーを加え、必要に応じて他の成分を加え、混合・混練する。得られたペースト状混合物を、ベースフィルム上に均一に塗布し、加熱して製造する。

【0028】なお、熱硬化性樹脂を含有させた接着フィルムは、熱時の剪断接着力が高くなる特徴がある。しかし、熱時のピール接着力は逆に低下するので、使用目的に応じて、熱硬化性樹脂含有又は非含有の接着フィルムとし、使い分けるとよい。なお、ここで、熱硬化性樹脂とは、加熱により3次元の網目構造を形成し、硬化する樹脂のことである。

【0029】熱硬化性樹脂を含有させる場合、熱硬化性樹脂の量は、ポリイミド樹脂（A）100重量部に対し0～200重量部、好ましくは0～100重量部とする。200重量部を越えるとフィルム形成性が悪くなる。

【0030】熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及び硬化促進剤を含有する樹脂を選ぶ場合に、用いられるエポキシ樹脂は、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を含むもので、硬化性や硬化物特性の点からフェノールのグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂が好ましい。このような樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、ビスフェノールFもしくはハロゲン化ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの縮合物、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフェノールAノボラック樹脂のグリシジルエーテル等が挙げられる。エポキシ樹脂の量は、ポリイミド樹脂100重量部に対し0～200重量部、好ましくは0～100重量部で、200重量部を越えるとフィルム形成性が悪くなる。

【0031】用いられるフェノール樹脂は、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有するもので、このような樹脂としては例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ポリ-p-ビニルフェノール、フェノールアラキル樹脂等が挙げられる。フェノール樹脂の量は、エポキシ樹脂100重量部に対して0～150重量部、好ましくは0～120重量部である。150重量部を越えると硬化性が不十分となる。

【0032】硬化促進剤は、エポキシ樹脂を硬化させるために用いられるものであれば特に制限はない。このようなものとしては例えば、イミダゾール類、ジシアンジアミド誘導体、ジカルボン酸ジヒドラジド、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、2-エチルー4-メチルイミダゾール-テトラフェニルボレート、1, 8-ジアザビスクロ

(5, 4, 0) ウンデセン-7-テトラフェニルボレート等が用いられる。これらは、2種以上を併用してもよい。硬化促進剤の量はエポキシ樹脂100重量部に対し、0~50重量部、好ましくは0~20重量部で、50重量部を越えると保存安定性が悪くなる。

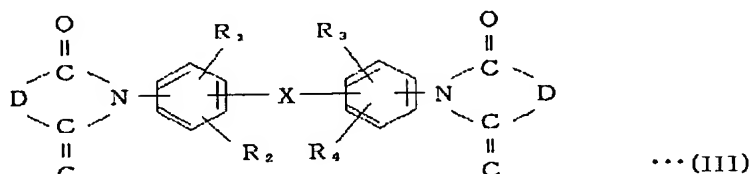
【0033】上記接着フィルムの製造の際に用いる有機溶媒は、材料を均一に溶解、混練又は分散できるものであれば制限はなく、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチル

スルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、ベンゼン、キシレン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ジオキサン等がある。

【0034】熱硬化性樹脂として、1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物を使用する場合、その化合物の例としては、オルトビスマレイミドベンゼン、メタビスマレイミドベンゼン、パラビスマレイミドベンゼン、1, 4-ビス(p-マレイミドクミル)ベンゼン、1, 4-ビス(m-マレイミドクミル)ベンゼンのほか、下記の式(III)~(V)で表されるイミド化合物等がある。

【0035】

【化8】

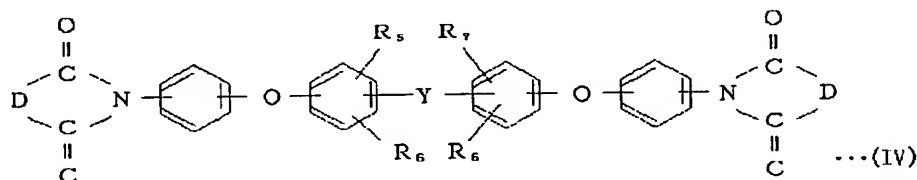


〔式(III)中、XはO、CH<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、S、C O、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>又はC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を示し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>はそれぞれ独立に水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素又は臭素を示し、

Dはエチレン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基を示す。〕

【0036】

【化9】

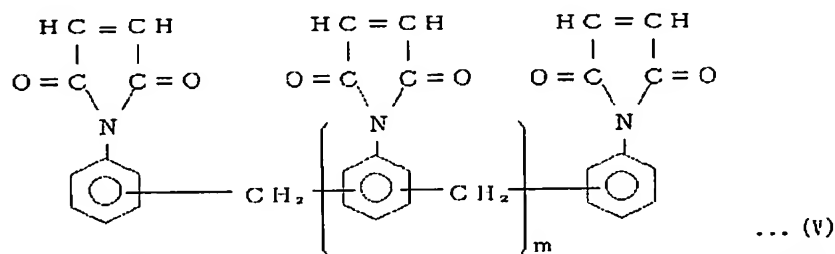


〔式(IV)中、YはO、CH<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、S、C O、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>又はC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を示し、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>はそれぞれ独立に水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素又は臭素を示し、Dはエ

チレン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基を示す。〕

【0037】

【化10】



〔式(V)中、mは0~4の整数を示す。〕

【0038】本発明で用いられるイミド化合物の量は、ポリイミド樹脂100重量部に対して0~200重量部、好ましくは0~100重量部である。200重量部を越えるとフィルム形成性が悪くなる。

【0039】式(III)のイミド化合物としては、例え

ば、4, 4-ビスマレイミドジフェニルエーテル、4, 4-ビスマレイミドジフェニルメタン、4, 4-ビスマレイミド-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4-ビスマレイミドジフェニルスルホン、4, 4-ビスマレイミドジフェニルスルフィド、4, 4-ビスマレイミドジフェニルケトン、2, 2'-ビス(4-マレ



イミドフェニル) プロパン、4, 4-ビスマレイミドジフェニルフルオロメタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-マレイミドフェニル) プロパン、等がある。

【0040】式(IV)のイミド化合物としては、例えば、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]フルオロメタン、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]ケトン、2, 2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、等がある。

【0041】これらイミド化合物の硬化を促進するため、ラジカル重合剤を使用してもよい。ラジカル重合剤としては、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等がある。このとき、ラジカル重合剤の使用量は、イミド化合物100重量部に対して概ね0.01~1.0重量部が好ましい。

【0042】フィラーのうち、銀粉、金粉、銅粉等の導電性フィラーは接着剤に導電性又はチクソ性を付与する目的で添加され、シリカ、アルミナ、チタニア、ガラス、酸化鉄、セラミック等の無機物質フィラーは接着剤に低熱膨張性、低吸湿率を付与する目的で添加される。これら導電性フィラー又は無機物質フィラーは2種以上

を混合して用いることもできる。また、物性を損なわない範囲で導電性フィラーと無機物質フィラーとを混合して用いてもよい。

【0043】フィラーの量は、ポリイミド樹脂100重量部に対し0~8000重量部、好ましくは0~4000重量部の範囲である。8000重量部よりも多いと接着性が低下する。

【0044】フィラーを用いた場合の混合・混練は、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミルなどの分散機を適宜、組み合わせて、行うことができる。

【0045】こうして得たワニス又はペースト状混合物をベースフィルム上に均一に塗布後、使用した溶媒が十分に揮散する条件、すなわち、おおむね60~200℃の温度で、0.1~30分間加熱して行う。その後、接着フィルムは、通常は、室温下にベースフィルムから剥がして使用される。

【0046】得られた接着フィルムは、IC、LSI等の半導体素子と、42アロイリードフレーム、銅リードフレーム等のリードフレーム、ポリイミド、エポキシ樹脂、ポリイミド系樹脂等のプラスチックフィルム、ガラス不織布等基材にポリイミド、エポキシ樹脂、ポリイミド系樹脂等のプラスチックを含浸・硬化させたもの、アルミナ等のセラミックス等の支持部材の接合に用いることができる。すなわち、前記したような半導体素子と支持部材との間に本発明の接着フィルムを挟み、加熱圧着して、両者を接着させる。加熱温度は、通常、100~300℃、0.1~300秒間である。

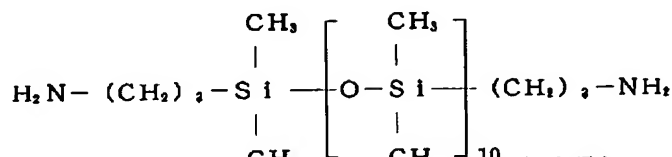
【0047】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

合成例

温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた500mlの四つ口フラスコに次の式で表されるジアミン

【化11】



45.0g(0.05モル)及び2, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン20.5g(0.05モル)を秤取し、N-メチル-2-ピロリドン150gを加え、攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、デカメチレンビストリメリテート二無水物52.2g(0.1モル)を少量ずつ添加した。添加終了後、氷浴中で3時間、さらに室温で4時間反応させたのち、無水酢酸25.5g(0.25モル)及びピリジン19.8g(0.25モル)を加え、室温で2時間攪拌した。その反応液を水中に注ぎ、沈澱したポリマーを濾過により採取し、乾燥してポリイ

ミド樹脂(A)を得た。

【0048】実施例1~3

配合表(表1)に示す通り、No. 1~3のワニスを調合した。なお、表1において、種々の記号は下記の意味である。

YDCN-702: 東都化成、クレゾールノボラック型エポキシ(エポキシ当量220)

N-865: 大日本インキ製、ビスフェノールノボラック型エポキシ(エポキシ当量208)

H-1: 明和化成、フェノールノボラック(OH当量106)

VH-4170: 大日本インキ、ビスフェノールAノボラック

(OH当量118)

TPPK：東京化成、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボラート

2P4MHZ：四国化成、キュアゾール2P4MHZ

TCG-1：徳力化学、銀粉

DMAC：ジメチルアセトアミド

DMF：ジメチルホルムアミド

【0049】

【表1】

表1 配合表

(単位：重量部)

材 料	ワ ニ ス		
	No. 1	No. 2	No. 3
ポリイミド	A 100部	A 100部	A 100部
エポキシ	N-865	N-865	YDCN-702
樹脂	10	100	100
フェノー	VH-4170	VH-4170	H-1
ル樹脂	5.6	70	48
硬化促進	TPPK	TPPK	2P4MHZ
剤	0.5	10	1
フィラー	TCG-1 100	アルミナ 190	無し —
溶 媒	DMF 300	DMF 1000	DMAC 1000

【0050】調合したNo. 1～3のワニスを各々30

表2 接着フィルムのピール接着力及び吸湿性とチップ反り

項 目	接 着 フ ィ ル ム		
	No. 1	No. 2	No. 3
ピール接着力	Kgf/chip	Kgf/chip	Kgf/chip
・接着温度：180℃	1.8	1.7	2.0
・接着温度：250℃	2.0	2.5	2.3
吸湿率	<0.02%	<0.02%	<0.02%
チップ反り	3 μm	4 μm	3 μm

【0052】なお、ピール接着力、吸湿性及びチップ反りの測定法は以下の通り。

〈ピール接着力の測定法〉接着フィルムを8mm×8mmの大きさに切断し、これを8mm×8mmのシリコンチップと銅リードフレームの間に挟み、1000gの荷重をかけて、180℃又は250℃で5秒間圧着させたのち、250℃、20秒加熱時の引剥し強さを測定した。

【0053】〈吸湿性の測定法〉接着フィルムを180℃で1時間硬化させた後、50mm×50mmの大きさに切断し、これを120℃で1時間、減圧下に加熱し、冷

〜50 μmの厚さにポリプロピレンフィルム（ベースフィルム）上に塗布し、80℃で10分、つづいて150℃で30分加熱し、その後、室温でベースフィルムを剥がして除き、接着フィルムを得た。

【0051】評価試験

実施例1～3で得られた接着フィルムについて、ピール接着力及び吸湿性を測定し、また、実施例1～3で得られた接着フィルムを用いてリードフレームにシリコンチップを接合させたときのチップ反りを測定した（表2）。

【表2】

却したのち重量（ $X_1$ ）を測定する。その後、このフィルムを室温でイオン交換水中に24時間浸漬し、これを取り出して表面の水滴を濾紙で丁寧に拭き取り、その後再び重量（ $X_2$ ）を測定する。次式により、吸湿性（吸湿率）を求める。

$$\text{吸湿率}(\%) = (X_2 - X_1) / X_1 \times 100$$

【0054】〈チップ反りの測定法〉接着フィルムを13mm×13mmの大きさに切断し、これを銅リードフレームと13mm×13mmの大きさのシリコンチップとの間に挟み、1000gの荷重をかけて、250℃、5秒間圧着させた後、室温に戻し、これについて表面粗

さ計を用い直線状に11mmスキャンし、ベースラインからの最大高さ( $\mu\text{m}$ )を求めて、チップ反りとした。

【0055】

【発明の効果】本発明の接着フィルムは低応力・低温接

着性であり、かつ吸湿性が低い。そのため、ダイボンド用として銅リードフレームに好適に使用でき、更に絶縁性支持基板にも好適に使用できる。また、42アロイリードフレームにも使用できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 利彦  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社筑波開発研究所内

(72)発明者 小田川 泰久  
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社筑波開発研究所内